

D11

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WIGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
30. OKTOBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 854 216

KLASSE 120 GRUPPE 703

R 848 IV d ; 120

Dr. Karl Büchner, Duisburg-Hamborn und
Dipl.-Chem. Paul Josef Kühnel, Oberhausen-Holten
sind als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen-Holten

Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Zusatz zum Patent 837 847

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 28. Januar 1950 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 29. November 1949

Patentanmeldung bekanntgemacht am 17. Januar 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 28. August 1952

Im Patent 837 847 wurden für die Wassergas-
anlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe Katalysatoren vorgeschlagen, die aus nicht reduzierten Verbindungen der Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems, vorzugsweise aus Kobaltsulfat, bestehen. Diese Metallsalze werden in fester Form, zweckmäßigerweise in Verbindung mit Trägerstoffen angewendet, z. B. mit erhärtenden Verbindungen der alkalischen Erden, wie Magnesiumoxychlorid, Magnesiumsulfat oder Gips, wobei nach Möglichkeit eine saure Reaktion dieser Massen durch Zugabe von Mineralsäuren oder anderen sauer reagierenden Substanzen von Vorteil ist. Wegen ihrer Abriebfestigkeit

können derartige Katalysatoren mit Vorteil in fest angeordneter Form verwendet werden. Infolge ihrer festen Anordnung ergeben diese Katalysatoren gegenüber reduzierten Metallen eine verringerte Raum-Zeit-Ausbeute. Es wurde gefunden, daß man diese Nachteile vermeidet und die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erheblich vorteilhafter gestalten kann, wenn die als Katalysator dienenden Metallverbindungen in Form einer sauren wässrigen Metallsalzlösung verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist die Benutzung von Kobaltsalzen, insbesondere von Kobaltsulfat allein oder in Mischung mit anderen Sulfaten.

Die Konzentration der wässrigen Kobaltsulfatlösung soll sich auf 100 bis 400 g, vorzugsweise auf 350 g Kobaltseptahydrat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) belaufen.

Die Ansäuerung der Metallsalzlösungen erfolgt zweckmäßig bis zu einem unterhalb von $\text{pH} = 7$ liegenden Wert, vorzugsweise bis zu $\text{pH} = 1-3$. Mit Rücksicht auf die Reaktionsgefäße wird zur Ansäuerung am besten Salpetersäure verwendet, da in diesem Fall mit den üblichen säurefesten Chromnickelstählen gearbeitet werden kann. Wenn saure Produkte der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zu verarbeiten sind, kann eine besondere Ansäuerung der Metallsalzlösung unterbleiben.

Die als Katalysator benutzte Metallsalzlösung, vorzugsweise also eine Kobaltsulfatlösung, wird mit dem zu behandelnden Olefingemisch in einem Reaktionsgefäß zusammengebracht und durch Rührvorrichtungen oder hydrostatische Mischung innig darin verteilt. Es genügt im allgemeinen, wenn man je Liter des zu behandelnden Kohlenwasserstoffgemisches 50 bis 2000 ccm, vorzugsweise 100 ccm wässrige Salzlösung zur Anwendung bringt.

Während der Wassergasanlagerung wird eine Reaktionstemperatur zwischen 120 bis 220°, zweckmäßig von 140 bis 160° aufrechterhalten. Dieses Temperaturintervall ist wesentlich größer als bei der Verwendung von reduzierten Metallkatalysatoren, die im allgemeinen auf Temperaturen von 130 bis 160° beschränkt sind. Das bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise erheblich größere Temperaturintervall erlaubt eine Abführung der Reaktionswärme außerhalb des Reaktionsgefäßes. Auch die Reaktionszeit ist bei gelösten Metallsalzkatalysatoren erheblich geringer und kann auf annähernd 30 bis 60 Minuten herabgesetzt werden, während man bei Verwendung von festen Metallsalzkatalysatoren gemäß dem Hauptpatent Umsetzungszeiten von 90 bis 180 Minuten benötigt.

Neben einer wesentlich verkürzten Umsetzungszeit hat das erfindungsgemäße Verfahren den großen Vorteil, daß die Abtrennung des in Wasser gelösten Katalysators von den wasserunlöslichen Produkten durch einfache Dekantierung, gegebenenfalls im Reaktionsgefäß selbst, oder bei wasserlöslichen Reaktionsprodukten durch Destillation erfolgen kann. Die Verwendung von Filtriereinrichtungen und die damit verbundenen Umständlichkeiten werden völlig vermieden. Die Metallsalzlösung kann ohne Verminderung ihrer Wirksamkeit beliebig oft wieder verwendet werden. Die auftretenden Metallverluste belaufen sich beispielsweise auf nur 0,015 bis 0,030 g Kobaltmetall je Liter Reaktionsprodukt, gegenüber von 1,5 bis 6 g Kobaltmetall je Liter Reaktionsprodukt, die bei Anwendung von reduzierten Kobaltkatalysatoren im Endprodukt zurückbleiben. Infolge der geringen Metallverluste sind die Reaktionsprodukte kaum gefärbt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise besteht darin, daß man infolge der Verwendung von in Wasser gelösten Katalysatoren die Reaktionstemperatur außerordentlich gut beherrschen kann. Örtliche Überhitzungen wie bei fest angeordneten Katalysatoren treten nicht auf, so daß die Reaktionstemperatur auf optimale Höhe hinaufgesetzt und da-

durch hohe Ausbeuten erreicht werden können. Auch die Bildung von Nebenprodukten wird durch Anwendung von wässrigen Katalysatorlösungen weitgehend unterbunden, da diese Lösungen nicht befähigt sind, Wasserstoff über ein Verhältnis von $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ zu aktivieren. Auch eine Polymerisation der Reaktionsprodukte tritt trotz Erhöhung der Behandlungstemperatur nicht ein, so daß keine Bildung von unerwünschten Dickölen zu befürchten ist, wie sie bei der bisherigen Ausführung der Oxo-synthese als unvermeidlich angesehen wurde.

Besonders vorteilhaft ist die erfindungsgemäße Verwendung von sauren Metallsalzlösungen an Stelle von anderen Katalysatoren bei der Kohlenoxyd- und Wasserstoffanlagerung an Kohlenwasserstoffgemische, die neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen organische Säuren enthalten. Derartige Ausgangsstoffe liegen beispielsweise vor, wenn Fraktionen der katalytischen Kohlenoxydhydrierung zu verarbeiten sind. Bei der Verwendung von reduzierten Metallkatalysatoren, wie sie bei der Oxo-synthese bisher üblich waren, wird der Katalysator durch im Ausgangsprodukt vorhandene organische Säuren schnell zerstört, wodurch die Reaktion nach kurzer Zeit zum Stillstand kommt oder die Bildung von Nebenprodukten stark begünstigt wird.

Beispiel 1

Aus einem annähernd gleiche Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasmisch (Wassergas) wurde unter Verwendung von Eisenkatalysatoren ein synthetisches Kohlenwasserstoffgemisch gewonnen, das nach Extraktion der darin vorhandenen Alkohole und Ester paraffinische und olefinische Kohlenwasserstoffe enthielt. Durch Destillation wurde hieraus eine zwischen 160 bis 175° siedende Fraktion abgetrennt, die im wesentlichen aus C_{10} -Kohlenwasserstoffen bestand. Dieses Gemisch enthielt 47 Volumprozent C_{10} -Olefine und wies folgende Kennzahlen auf:

Jodzahl	86
Neutralisationszahl	0,4
Esterzahl	0
Hydroxylzahl	1
Carbonylzahl	7

Von dem derart gewonnenen Olefingemisch wurden 1000 ccm in ein säurefestes, mit Rührwerk versehenes Hochdruckgefäß eingefüllt, das einen Nutzinhalt von 2300 ccm besaß. Außerdem wurden 100 ccm einer wässrigen Lösung zugegeben, die im Liter 350 g Kobaltsulfatseptahydrat enthielt und mit Salpetersäure auf einen pH -Wert von 2,5 eingestellt war. Der Ansatz umfaßte insgesamt 1100 ccm und enthielt 7 g Kobalt in Form von Kobaltsulfat. Oberhalb der Flüssigkeit verblieb im Druckgefäß ein Gasraum von 1200 ccm.

Die Mischung wurde unter dauerndem Rühren auf 130° gebracht und darauf Wassergas bis zu einem Druck von 188 kg/qcm eingeleitet. Nach 55 Minuten hatte der ungesättigte Kohlenwasserstoff so viel Wassergas aufgenommen, daß der Gasdruck um 108 kg/qcm gesunken war. Die Reaktion war damit beendet, das Gemisch wurde aus dem Druckgefäß

entfernt und die flüssige Katalysatorlösung als untere Schicht abgetrennt. Man erhielt 1000 ccm nicht wässrige Reaktionsprodukte mit folgenden Kennzahlen:

5	Jodzahl	2
	Esterzahl	8
	Carbonylzahl	136

Diese Kennzahlen zeigten, daß das Endprodukt 10 41% C_{11} -Aldehyde und 5% Ester enthält. Aus der verbliebenen Jodzahl konnte man darauf schließen, daß die eingesetzten ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Kohlenoxyd- und Wasserstoffanlagerung zu annähernd 97% umgesetzt wurden.

15 Beispiel 2

Aus Erdölparaffin wurde durch Spaltung und Destillation des Spaltproduktes ein Kohlenwasserstoff abgetrennt, der eine Siedelage von 60 bis 130° besaß. Seine mittlere C-Zahl lag bei C_7 . Die Jodzahl belief sich auf JZ = 151 und zeigte an, daß dieses Kohlenwasserstoffgemisch 58,5% ungesättigte Anteile enthält.

Von diesem Kohlenwasserstoff wurden 1000 ccm 25 in der aus Beispiel 1 ersichtlichen Weise mit Wassergas behandelt, wobei als Katalysator eine Lösung von 20 g Kobaltsulfat heptahydrat und 10 g Magnesiumsulfat heptahydrat in 100 ccm Wasser verwendet wurde. Die Katalysatorlösung war durch Zusatz von 30 Salpetersäure vorher auf einen pH-Wert von 2,5 gebracht worden.

Unter Einhaltung eines Druckes von annähernd 170 kg/qcm wurden bei 150° und bei einem im Reaktionsgefäß vorhandenen freien Gasraum von 1,13 Liter 35 unter periodischem Nachdrücken insgesamt 293 kg/qcm Wassergas angelagert.

Das erhaltene Reaktionsprodukt bestand zu 52% aus Aldehyden mit einer mittleren Kohlenstoffzahl von C_8 und wies folgende Kennzahlen auf:

40	Jodzahl	3
	Neutralisationszahl	1
	Esterzahl	5
	Hydroxylzahl	1
45	Carbonylzahl	228

Beispiel 3

Aus einem portugiesischen Balsamterpentinöl, das nach entsprechender Vorbehandlung im wesentlichen 50 nur bicyclische Kohlenwasserstoffe enthält, wurde eine zwischen 158 bis 163° siedende Hauptfraktion herausgeschnitten, die eine Jodzahl von 189 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 136 besaß. Es handelte sich hierbei um ein monoolefinisches 55 bicyclisches Terpen der Bruttoformel $C_{10}H_{16}$.

Von diesem Produkt wurden 1000 ccm in einem Druckgefäß mit 100 ccm einer wässrigen Lösung vermischt, die 35 g Kobaltsulfat heptahydrat enthält. Durch Zusatz von geringen Mengen Schwefelsäure 60 wurde bis zum pH-Wert 2,8 angesäuert. Danach wurde

bei 138° und einem Wassergasdruck von 150 kg/qcm die Mischung 3 Stunden gerührt. Während dieser Zeit wurden unter periodischem Nachdrücken 389 kg/qcm Wassergas aufgenommen.

Das Endprodukt der Wassergasanlagerung besaß 65 folgende Kennzahlen:

Jodzahl	10	
Neutralisationszahl	2	
Esterzahl	14	70
Hydroxylzahl	6	
Carbonylzahl	240	

Durch die Wassergasanlagerung waren neben geringen Mengen von Säuren, Alkoholen und Estern hauptsächlich Terpenaldehyde entstanden, und zwar 75 in einer Ausbeute von annähernd 74%, bezogen auf die Jodzahl. Der Rest der Terpene war in höher polymerisierte Produkte übergegangen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe nach Patent 837 847, dadurch gekennzeichnet, daß die als Katalysator dienenden Metallverbindungen in 85 Form einer sauren wässrigen Metallsalzlösung verwendet werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalzlösungen mit einem pH verwendet werden, der kleiner als 7 ist und vorzugsweise zwischen 2 und 3 liegt. 90

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallsalzlösungen saure Kobaltsulfatlösungen verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch 95 gekennzeichnet, daß die verwendeten Kobaltsulfatlösungen im Liter 100 bis 400 g, vorzugsweise 350 g Kobaltsulfat heptahydrat ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch 100 gekennzeichnet, daß je Liter der zu behandelnden ungesättigten Kohlenwasserstoffe 50 bis 2000 ccm, vorzugsweise 100 ccm wässrige Salzlösung verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch 105 gekennzeichnet, daß die Wassergasanlagerung bei 120 bis 220°, vorzugsweise bei 140 bis 160° durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrigen Metallsalzlösungen und die umzusetzenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer Füllkörperschicht unter gleichzeitiger Einleitung des Wassergases einander entgegengeführt werden. 110

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch 115 gekennzeichnet, daß die wässrigen Metallsalzlösungen und die umzuwandelnden ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Einleitung von Wassergas in einer Mischvorrichtung innig miteinander verrührt werden. 120

TRANSLATION OF PARTS OF DE 854 216 (D11)

Example 1

From a gas mixture containing approx. equal parts by volume of carbon monoxide and hydrogen (water gas) a synthetic hydrocarbon mixture was obtained using iron catalysts, said mixture containing after extraction of the alcohols and esters therein paraffinic and olefinic hydrocarbons. By distillation a fraction boiling between 160 and 175° was separated that consisted substantially of C₁₀ hydrocarbons. This mixture contained 47 volume percent of C₁₀ olefins and had the following characteristic values:

Iodine value	86
Neutralization value	0.4
Ester value	0
Hydroxyl value	1
Carbonyl value	7

1000 cm³ of the thus obtained olefin mixture was fed to an acid-resistant high pressure vessel having an agitator and a useful capacity of 2300 cm³. Furthermore, 100 cm³ of an aqueous solution containing 350 g cobalt sulfate heptahydrate per liter and adjusted to a pH of 2.5 with nitric acid was added. The preparation comprised altogether 1100 cm³ and contained 7 g cobalt in the form of cobalt sulfate. Above the liquid a gas space of 1200 cm³ remained in the pressure vessel.

The mixture was brought to 130° with continuous stirring and water gas then passed in up to a pressure of 188 kg/cm². After 55 minutes the unsaturated hydrocarbon had absorbed so much water gas that gas pressure had sunk by 108 kg/cm². The reaction was thus over, the mixture was removed from the pressure vessel and the liquid catalyst solution separated as the bottom layer. The result was 1000 cm³ of nonaqueous reaction products with the following characteristic values:

Iodine value	2
Ester value	8
Carbonyl value	136

These characteristic values showed that the final product contained 41% C₁₁ aldehydes and 5% esters. The remaining iodine value indicated that the unsaturated hydrocarbons used were reacted about 97% in the carbon monoxide and hydrogen addition.